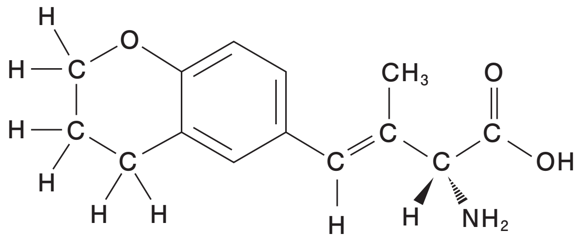
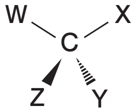
第９講　有機化学＋高分子化合物③

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。

Ⅰ　次の文章を読み，問ア～カに答えよ。構造式は例にならって解答せよ。

（構造式の例）





不斉炭素原子まわりの結合の示し方：
W，C，Xが紙面上にある場合，Zは紙面の手前に，Yは紙面の奥にある。

(1)　分子式 $C_8H_{12}O_4$ の化合物 A ～ D がある。化合物 A，B，D は環状構造をもち，化合物 C は環状構造をもたない。化合物 A，B の環は 10 個の原子で構成され（十員環），化合物 D の環は 6 個の原子で構成される（六員環）。化合物 A ～ D の中で，D のみが不斉炭素原子をもつ。

(2)　化合物 A ～ D に対して，それぞれ炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたが，気体は発生しなかった。

(3)　1mol の化合物 A ～ D にそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱したのち，室温まで冷却し，希塩酸を加えて酸性にした。その結果，化合物 A からは 2mol の化合物 E が，化合物 B からは 1mol の化合物 F と 1mol の化合物 G が，化合物 C からは 1mol の化合物 H と 2mol の化合物Ｉが，化合物 D からは 1mol の化合物 J と 1mol の化合物 K がそれぞれ得られた。

(4)　1mol の化合物 E にナトリウムを作用させると，1mol の水素分子が発生した。

(5)　化合物 F とヘキサメチレンジアミンを縮合重合させると，6,6-ナイロンが生じた。

(6)　化合物 H に臭素を作用させると，不斉炭素原子を有する化合物 L が得られた。

(7)　リン酸触媒を用いて，高温高圧下でエチレンに水蒸気を作用させると，化合物Ｉが得られた。

(8)　化合物 J と化合物 K は，互いに光学（鏡像）異性体である。

〔問〕

ア　化合物 E の分子式を示せ。

イ　化合物 A の構造式を示せ。

ウ　(5)における反応の化学反応式を示せ。

エ　化合物 B の構造式を示せ。

オ　化合物 C として考えられる立体異性体の構造式をすべて示せ。

カ　化合物 D の構造式を示せ。

Ⅱ　次の文章を読み，問キ～セに答えよ。

〔文1〕　ナイロン66（6,6-ナイロン）は，ジカルボン酸 X とジアミン Y の縮合重合によって得られる。実験室でナイロン66をつくる場合には，X の代わりに酸塩化物注） Z を使うと加熱や加圧が不要となり，以下の操作(i)～(iii)を行うことで簡単に合成することができる。

(i)　ビーカーに溶媒 S1 を入れ，化合物 Z を溶かす。

(ii)　別のビーカーに溶媒 S2 を入れ，②水酸化ナトリウムと化合物 Y を溶かす。

(iii)　(i)で調製した溶液に(ii)で調製した溶液を静かに注ぐと，(ii)の溶液が上層となり，2つの液の境界面にナイロン66の薄膜が生成する。これをピンセットでつまんで引き上げ，試験管などに巻き付けて，ナイロン66の繊維を得る。

一方，工業的には X と Y を直接縮合重合してナイロン66を合成する。実用のために力学的強度を上げるには，ポリマーの重合度を十分に高くする必要がある。③重合度の高いナイロン66を工業的に生産するには，X と Y の物質量の比が重要である。そのため，まず最初に，物質量の等しい X と Y からなる塩を作る。その後，270℃程度にまで加熱して，溶融状態で脱水縮合反応を進行させ，ナイロン66を得る。

〔文2〕　2-アミノプロパン $(CH_3)_2CHNH_2$ にアクリル酸の酸塩化物注）を加えて反応させるとモノマー M が得られる。さらに M を重合させることでポリマー P2 が得られる。P2 はある温度以下では水に溶解し，その溶液は透明である。しかし，ある温度以上に加熱すると水に不溶となり，透明な溶液は白濁する。この現象は可逆的で，冷却すると再び透明な溶液に戻る。2-アミノプロパンの代わりにアミノメタン CH_3NH_2 を用いた場合はこのような性質を示さない。低温領域においては，P2 の構造中で親水性の［ a ］結合部位が水分子と水素結合を形成することで P2 は水に溶解する。一方，高温領域では水分子が P2 から遊離し不溶となる。P2 中に存在する［ b ］基の疎水性がこの不溶化に大きく寄与している。このように，P2 は温度に応答する“賢い”高分子であり，環境や再生医療の分野などで様々な機能性材料として応用する研究が盛んに行われている。

注）酸塩化物：ここでは，カルボン酸の-COOH を-COCl に置換した化合物をさす。

〔問〕

キ　Z の構造式をすべての価標を省略せずに記せ。

ク　下線部②について，水酸化ナトリウムを加える理由として最も適当なものを下記の選択肢より１つ選べ。

(1)　カルボキシ基を中和することで縮合を加速する。

(2)　縮合速度を抑えることで重合度の高いポリマーを合成する。

(3)　縮合速度を抑えることでポリマーの強度を適切に調整する。

(4)　塩化水素を中和することで縮合速度が低下することを防ぐ。

(5)　酸塩化物をカルボン酸に加水分解することで縮合を加速する。

(6)　水酸化ナトリウムの溶解熱を利用して縮合を加速する。

ケ　S1 と S2 の組み合わせとして最も適当なものを１つ選べ。

(1)　S1：ジクロロメタン，S2：水

(2)　S1：水，S2：ジクロロメタン

(3)　S1：アセトン，S2：水

(4)　S1：水，S2：アセトン

(5)　S1：ジエチルエーテル，S2：水

(6)　S1：水，S2：ジエチルエーテル

(7)　S1：エタノール，S2：ジエチルエーテル

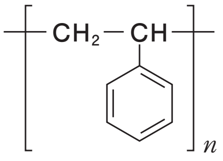
(8)　S1：ジエチルエーテル，S2：エタノール

コ　下線部③について，X と Y の物質量が等しくない場合を考える。最初に存在していた X と Y がもつカルボキシ基とアミノ基の総数をそれぞれ N_x，N_y とする。ここで $N_x/N_y=r$ $(0<r<1)$ とする。カルボキシ基がすべて反応したとき，反応後の全分子数を N_x と r を用いて表せ。

サ　合成したナイロン 66 の重合度の平均値（平均重合度）は，（最初の全分子数）／（反応後の全分子数）で計算できるものとする。コの条件において，平均重合度を r を用いて表せ。

シ　コの条件において，カルボキシ基がすべて反応したときの平均重合度を 200 以上にしたい。そのためには，重合開始時において X の物質量に対する Y の物質量の過剰分を何 % 以下に抑える必要があるか。有効数字 2 桁で求めよ。

ス　P2 の構造式を記せ。なお，ポリマーの構造式は以下の例にならって繰り返し単位を記すこと。



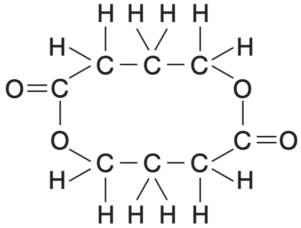
セ　空欄［ a ］，［ b ］にあてはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。

< Note >

第９講　解答

Ⅰ　ア　$C_4H_8O_3$

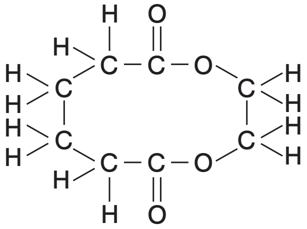
イ



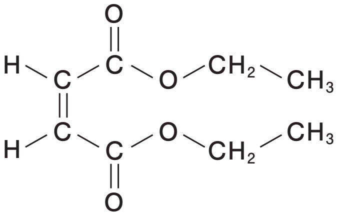
ウ　$n\,HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2$

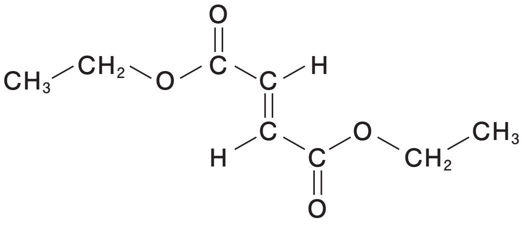
$$\longrightarrow HO\!\left(\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH\right)_{n}\!H + (2n-1)H_2O$$

エ

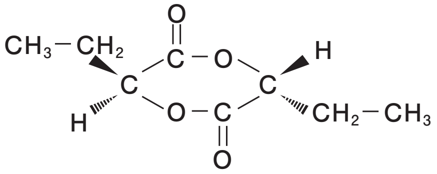


オ

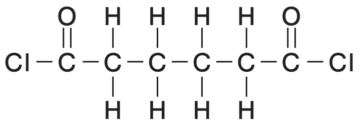




カ



Ⅱ　キ



ク　(4)

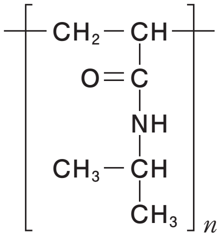
ケ　(1)

コ　$\dfrac{N_x}{2}\left(\dfrac{1}{r}-1\right)$

サ　$\dfrac{1+r}{1-r}$

シ　1.0%

ス



セ　a：アミド　　b：炭化水素（イソプロピル）